

**MOISTURE-CURABLE COMPOSITION**

**Publication number:** JP2001342363

**Publication date:** 2001-12-14

**Inventor:** OKADA TAKAYUKI; NAKAMURA HIROMASA;  
TABUCHI HITOSHI; MORI KIYOMI

**Applicant:** NITTO KASEI CO LTD

**Classification:**

**- International:** C08L101/10; C08K5/098; C08K5/20; C08L101/00;  
C08K5/00; (IPC1-7): C08L101/10; C08K5/098;  
C08K5/20

**- European:**

**Application number:** JP20000165828 20000602

**Priority number(s):** JP20000165828 20000602

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001342363**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a modified silicone moisture-curable composition which has a high curing rate and uses a catalyst system having a low toxicity. **SOLUTION:** The moisture-curable composition contains a mixed catalyst comprising from 0.1 to 10 pts.wt. bismuth compound (B) and a reaction product obtained by allowing, based on 1 mol bismuth compound (B), from 1 to 7 mol, calculated as the molar number of carboxyl groups, compound (C) having at least one carboxyl group to react with from 0.6 to 3.5 mol, calculated as the molar number of amino groups, compound (D) having at least one amino group as a curing catalyst against 100 pts.wt. silyl group-containing organic polymer (A) having at least one hydrolyzable group-bound silicon atom per molecule at the molecular terminal or the side chain.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-342363

(43)Date of publication of application : 14.12.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/10  
C08K 5/098  
C08K 5/20

(21)Application number : 2000-165828

(71)Applicant : NITTO KASEI CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.2000

(72)Inventor : OKADA TAKAYUKI  
NAKAMURA HIROMASA  
TABUCHI HITOSHI  
MORI KIYOMI

## (54) MOISTURE-CURABLE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a modified silicone moisture-curable composition which has a high curing rate and uses a catalyst system having a low toxicity.

SOLUTION: The moisture-curable composition contains a mixed catalyst comprising from 0.1 to 10 pts.wt. bismuth compound (B) and a reaction product obtained by allowing, based on 1 mol bismuth compound (B), from 1 to 7 mol, calculated as the molar number of carboxyl groups, compound (C) having at least one carboxyl group to react with from 0.6 to 3.5 mol, calculated as the molar number of amino groups, compound (D) having at least one amino group as a curing catalyst against 100 pts.wt. silyl group-containing organic polymer (A) having at least one hydrolyzable group-bound silicon atom per molecule at the molecular terminal or the side chain.

## \* NOTICES \*

JPO and INPII are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] As opposed to silyl group content organicity polymer (A) 100 weight section which has the silicon atom combined with a molecular terminal or a side chain with a hydrolytic basis in [ at least one ] one molecule, as a curing catalyst -- the bismuth compound (B) 0.1 - ten weight sections -- and, Based on quantity of 1 mol of a bismuth compound (B), A carboxyl group (C) which it has at least one piece. A wet cure type composition containing a mixed catalyst which consists 0.6-3.5 mol of a reactant produced by making react based on the number of mols of an amino group in a compound (D) which has 1-7 mol and at least one amino group based on the number of mols of a carboxyl group.

[Claim 2] A bismuth compound (B) is a general formula (1).

$B(OCOR^1)_3$  (1)

The wet cure type composition according to claim 1 which is bismuth carboxylate expressed with (the inside of a formula and  $R^1$  are the hydrocarbon groups of the carbon numbers 1-17).

[Claim 3] The wet cure type composition according to claim 1 or 2 whose bismuth compound (B) is bismuth tris (2-ethylhexanoate) or bismuth tris (neo decanoate).

[Claim 4] The wet cure type composition according to any one of claims 1 to 3 whose compound (C) which has at least one carboxyl group is straight chain shape or branched-chain aliphatic carboxylic acid of saturation of the carbon numbers 2-18, or an unsaturation.

[Claim 5] The wet cure type composition according to any one of claims 1 to 4 whose compound (D) which has at least one amino group is primary amine.

[Claim 6] A mixed catalyst to a bismuth compound (B) based on quantity of 1 mol of a bismuth compound (B), A reactant produced [ mol ] by making 1-3 mol react based on the number of mols of an amino group in a compound (D) which has 2-5 mol and at least one amino group for a compound (C) which has at least one carboxyl group based on the number of mols of a carboxyl group is blended. The becoming wet cure type composition according to any one of claims 1 to 5.

---

[Translation done.]

---

## \* NOTICES \*

JP0 and INPI1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The cure rate of this invention is quick and it relates to the wet cure type composition which uses few toxic catalyst systems.

[0002]

[Description of the Prior Art] As moisture curing nature rubber, silicone rubber, urethane rubber, polysulfide rubber, etc. are known from the former.

[0003] However, silicone series rubber has a problem in respect of the possibility of the contamination to the circumference, and the paintwork to the surface, and urethane system rubber has a problem in respect of storage stability, weatherability, fizz-proof, discoloration, etc. There is a problem in respect of hardenability and the possibility of the contamination to the circumference also about polysulfide system rubber.

[0004] Modified silicone system rubber is a polymer which has a hydrolytic silicon functional group which uses polyether etc. as a main chain, and for which a bridge can be constructed.

Although it is stability under seal for a long period of time using a curing catalyst, if it exposes to humidity, it is used as a liquid setup-of-tooling product which hardens quickly and changes to a rubber-like substance (JP, 62-35421, B, JP, 61-141761, A, JP, 1-58219, A).

This polymer has storage stability, weatherability, fizz-proof, and good allochromism compared with a polyurethane system, compared with a polysulfide system, it excels in hardenability, there is little stain resistance to the circumference, and there is no toxicity. There is little stain resistance to the circumference compared with the usual silicone series, and the paintwork to the surface is good. Although a titanate compound, a tin carboxylate compound, a lead carboxylate compound, etc. are known as a curing catalyst of the polymer which has this hydrolytic silicon functional group. The cure rate of a titanium compound is not enough, and since the load to environment is large, when using it, sufficient cautions are [organic lead compounds and organic tin compound] needed. Although it is JP, 8-41358, A news and using a bismuth compound with few problems of safety is proposed by the concomitant use catalyst of carboxylic acid and amine, and JP, 5-39428, A news as a hardening setup-of-tooling product which does not use a substance with \*\*\* of such environmental pollution. A cure rate is unsatisfying practical.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of the problem of said conventional technology, the cure rate of this invention is quick and it makes it a technical problem to provide the denaturation silicone series wet cure type composition which uses few toxic catalyst systems.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Namely, an invention concerning claim 1 receives a molecular terminal or a side chain at silyl group content organosilyl polymer (A) 100 weight section which has the silicon atom combined with a hydrolytic basis in [at least one] one molecule, as a curing catalyst — the bismuth compound (B) 0.1 – ten weight sections — and. Based on quantity of 1 mol of a bismuth compound (B). A carboxyl group. A compound (C) which has at least one piece. It is related with a wet cure type composition containing a mixed catalyst which consists 0.6–3.5 mol of a reactant produced by making react based on the number of mols of an amino group in a compound (D) which has 1–7 mol and at least one amino group based on the number of mols of a carboxyl group.

[0007] In an invention concerning claim 2, a bismuth compound (B) is a general formula (1).

$\text{Bi}(\text{OOR}^1)_3$  (1)

It is related with the wet cure type composition according to claim 1 which is bismuth carboxylate expressed with (the inside of a formula and  $\text{R}^1$  are the hydrocarbon groups of the carbon numbers 1–17).

[0008] An invention concerning claim 3 relates to the wet cure type composition according to claim 1 or 2 whose bismuth compound (B) is bismuth tris (2-ethylhexanoate) or bismuth tris (neo decanoate).

[0009] An invention concerning claim 4 relates to the wet cure type composition according to any one of claims 1 to 3 whose compound (C) which has at least one carboxyl group is straight chain shape or branched-chain aliphatic carboxylic acid of saturation of the carbon numbers 2–18, or an unsaturation.

[0010] An invention concerning claim 5 relates to the wet cure type composition according to any one of claims 1 to 4 whose compound (D) which has at least one amino group is primary amine.

[0011] A mixed catalyst an invention concerning claim 6 to a bismuth compound (B) based on quantity of 1 mol of a bismuth compound (B). A reactant produced [mol] by making 1–3 mol react based on the number of mols of an amino group in a compound (D) which has 2–5 mol and at least one amino group for a compound (C) which has at least one carboxyl group based on the number of mols of a carboxyl group is blended. It is related with the becoming wet cure type composition according to any one of claims 1 to 5.

[0012]

[Embodiment of the Invention] The silicon atom which combined with the molecular terminal or the side chain the organic polymer (A) used for this invention with the hydrolytic basis. It is a silyl group content organosilyl polymer which it has [(it may be hereafter called the silicon group combined with the hydrolytic basis) and ] in [at least one] one molecule, and an alkylene oxide polymer thru/or polyether, an ether ester block copolymer, etc. are raised as the main chain. The polymer of an ethylene nature unsaturated compound and diene series, etc. are raised.

[0013] As said alkylene oxide polymer thru/or polyether,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  What has repeating units, such as  $n(\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O})$   $n(\text{CHCH}_2\text{H}_3\text{CH}_2\text{O})$   $n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$  n, is illustrated. n is two or more integers here.

[0014] As a polymer of an ethylene nature unsaturated compound and diene series. Homopolymers, such as ethylene, propylene, acrylic ester, methacrylic acid ester, vinyl acetate, acrylonitrile, styrene, isobutylene, butadiene, isoprene, and chloroprene, or two or more sorts of these copolymers are raised. More specifically Polybutadiene, a styrene butadiene copolymer. An acrylonitrile butadiene copolymer, an ethylene-butadiene copolymer, Ethylene propylene rubber, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-acrylic ester copolymer, Polyisoprene, a styrene isoprene copolymer, an isobutylene-isoprene copolymer, Polychloroprene, a styrene chloroprene copolymer, an acrylonitrile chloroprene copolymer, polyisobutylene, polyacrylic ester, polymethacrylic acid ester, etc. are raised. [0015] The silicon group combined with the hydrolytic basis is a basis which causes a condensation reaction by using a catalyst etc. if needed under existence of humidity and a cross linking agent. Specifically, a halogenation silyl group, alkoxy silyl groups, an alkenyl oxyallyl group, an acyloxy silyl group, an amino silyl group, an amino oxyallyl group, an oxime silyl group, an amide silyl group, etc. are raised. Here, the number of these hydrolytic bases combined with one silicon atom is chosen from the range of 1–3. The number of the hydrolytic bases combined with one silicon atom may be one, and that of them may be [two or more]. Furthermore, the hydrolytic basis and the non-hydrolytic basis may combine with one silicon atom. As a silicon group combined with the hydrolytic basis, handling is an easy point, and especially alkoxy silyl groups (mono-alkoxy silyl groups, a dialkoxy silyl group, and the Tori alkoxy silyl groups are included) is preferred. The silicon group combined with the hydrolytic basis may exist in the end of a polymer molecule, or may exist in the side chain. Even if the silicon group combined with the hydrolytic basis has few polymers per molecule, it is preferred that it averages per molecule from a point of a cure rate and hardened material nature, and there are 1.5 or more pieces with one piece although it is good. A method publicly known as a method of combining with said main chain polymer the silicon group combined with the hydrolytic basis is employable.

[0016] Although the molecular weight of the organic polymer (A) used by this invention does not have restrictions in particular, the thing of polymers is hyperviscosity, and since it becomes difficult [ a use top ] when it is considered as a hardening setup-of-tooling product, 30000 or less are too desirable [ a thing ] as a number average molecular weight. Although such an organic polymer can be manufactured by a publicly known method, commercial items, such as KANEKA MS polymer by Kaneka Corp., may be used for it.

[0017] As a bismuth compound (B) used for this invention, one sort of the bismuth carboxylate expressed with said general formula (1) or two sorts or more are used preferably. As carboxylic acid of the carbon numbers 2-18 which give the carboxyl group shown by OCOR1 in a general formula (1), Acetic acid, propionic acid, isobutyric acid, pentanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, nonanoic acid, decanoic acid, neo decanoic acid ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ ). The straight chain shape or the branched-chain aliphatic carboxylic acid of saturation, such as lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, and oleic acid, or an unsaturation is raised. If the bismuth carboxylate expressed with a general formula (1) is illustrated concretely, Bismuth triacetate, bismuth tripropionate, bismuth triheptanoate, Screw mast R10KUNOETO, bismuth tris (2-ethylhexanoate), bismuth tris (neo decanoate), bismuth triaurate, a bismuth trio rate, bismuth trisearate, etc. are raised. Bismuth tris (2-ethylhexanoate) and bismuth tris (neo decanoate) are [ among these ] preferred. Such a compound can be manufactured by a publicly known method.

[0018] As the compound (C) which has at least one carboxyl group, and (calling it carboxyl containing compound (C) hereafter), one sort of the straight chain shape of the saturation of the carbon numbers 2-18 or an unsaturation or branched-chain aliphatic carboxylic acid or two sorts or more are used preferably. When it illustrates concretely, acetic acid, propionic acid, hexanoic acid, octanoic acid, Saturation, unsaturation aliphatic dicarboxylic acid, etc., such as unsaturation aliphatic carboxylic acid, such as saturated-fat fellows carboxylic acid, such as 2-ethylhexanoic acid, neo decanoic acid, lauric acid, and stearic acid, oleic acid, linolic acid, linolenic acid, and arachidonic acid, fumaric acid, and maleic acid, are raised. The saturated-fat fellows carboxylic acid of the carbon numbers 8-12 of octanoic acid, 2-ethylhexanoic acid, neo decanoic acid, lauric acid, etc. is preferred, and 2-ethylhexanoic acid and especially neo decanoic acid are [ among these ] preferred.

[0019] As \*\*\*\*\* (D) which has at least one amino group, and (calling it hereafter amino group containing compound (D)), primary amine is used preferably. When it illustrates concretely, as primary amine Methylamine, ethylamine, Propylamine, isopropylamine, isopropyl alcohol amine, A butylamine, 1-ethyl butylamine, isobutyl amine, pentylamine, To neo, PUCHIRU amine, octyl amine, neo decyl amine, lauryl amine, Monoethanolamine, diethylamine propylamine, oleylamine, Cyclohexylamine, benzylamine, guanidine, 2-ethylhexylamine, Aliphatic series primary amine, such as triethylenetetramine, aniline, a nitroaniline, Aromatic primary amine, such as a phenylenediamine, a toluidine, tolyl amine, xylenediamine, a 2,3-xylylene, an anisidine, phenetidine, benzidine, benzylamine, and naphthylamine, is raised. Octyl amine, neo decyl amine, lauryl amine, 2-ethylhexylamine, and benzylamine are [ among these ] preferred, and lauryl amine and especially 2-ethylhexylamine are preferred.

[0020] Before adding to a silyl group content organicity polymer (A), it is necessary to make a carboxyl containing compound (C) and an amino group containing compound (D) react mutually enough a priori in the hardening setup-of-tooling product of this invention. It may mix at once and a carboxyl containing compound (C) and an amino group containing compound (D) may be made to react at this time. An amino group containing compound (D) may be made to add and react to a carboxyl containing compound (C), and a carboxyl containing compound (C) may be made to add and react to an amino group containing compound (D). A reaction is performed usually stirring both mixed liquor (when a mixture is not liquefied, it heats, and is made liquefied or a meltable solvent is added) under the absence of a solvent. A reaction must be thoroughly performed until reaction fever stops occurring.

[0021] The mixed catalyst used for this invention may add and prepare a bismuth compound (B) to the reactant of the above-mentioned carboxyl containing compound (C) and an amino group containing compound (D). An amino group containing compound (D) is added into the mixture of a bismuth compound (B) and a carboxyl containing compound (C), and under existence of a bismuth compound (B), a carboxyl containing compound (C) and an amino group containing compound (D) may be made

to react, and it may prepare. A carboxyl containing compound (C) is added into the mixture of a bismuth compound (B) and an amino group containing compound (D), and under existence of a bismuth compound (B), a carboxyl containing compound (C) and an amino group containing compound (D) may be made to react, and it may prepare. A bismuth compound (B), a carboxyl containing compound (C), and an amino group containing compound (D) are added at a time, and under existence of a bismuth compound (B), a carboxyl containing compound (C) and an amino group containing compound (D) may be made to react, and it may prepare.

[0022] In the hardening setup-of-tooling product of this invention, the content of a bismuth compound (B) has 0.1 - 10 preferred weight section to silyl group content organicity polymer (A) 100 weight section. When said less than range of hardening performance is [ the quantity of a bismuth compound (B) ] insufficient and it exceeds said range on the other hand, physical properties, such as recovery of the hardened material after hardening and weatherability, may worsen. The content of a carboxyl containing compound (C), Based on the number of mols of a carboxyl group, to the quantity of 1 mol of a bismuth compound (B), 2-5 mol, preferably, are 3 mol most preferably more preferably [ 1-7 mol is preferred and ], and 3-4 mol especially the content of an amino group containing compound (D), 2-3-mol 1-3 mol is 2 mol most preferably especially preferably more preferably [ 0.8-3.5 mol is preferred to the quantity of 1 mol of a bismuth compound (B), and ], If said less than range of hardening performance is [ the content of a carboxyl containing compound (C) ] insufficient and it exceeds said range on the other hand, hardening performance degradation will be seen, than range of hardening performance is [ the content of an amino group containing compound (C) ] insufficient and it exceeds said range on the other hand, hardening performance degradation will be seen.

[0023] In order to promote hardening in the moisture curing nature constituent of this invention and to improve adhesion to a substrate, Can use publicly known various amino group substitution alkoxy silane compounds or the condensate of those, and specifically, gamma \*\*AMINO propyltrimethoxysilane, gamma \*\*AMINO propyl triethoxysilane, N-(trimethoxysilylpropyl) ethylenediamine, delta-aminobutyl (methyl) diethoxysilane, N, and N' \*\*BISU (trimethoxysilylpropyl) ethylenediamine, these partial hydrolyses, etc. are raised.

[0024] The additive agent usually further added by hardenability constituents, such as a bulking agent, colorant, a plasticizer, a hardening accelerator, a concrete retarder, a dripping inhibitor, an antiaging agent, and a solvent, may be added to the moisture curing nature constituent of this invention. As a bulking agent, specifically For example, calcium carbonate, kaolin, talc, Fumed silica, sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, hydrous silicic acids, clay, Calcination clay, glass, bentonite, organic bentonite, a mill ballion, glass fiber, asbestos, a glass filament, grinding quartz, diatomite, aluminum silicate, aluminum hydroxide, a zinc oxide, magnesium oxide, a titanium dioxide, etc. are raised. Specifically as colorant, iron oxide, carbon black, copper phthalocyanine blue, Phthalocyanine Green, etc. are used. As a plasticizer, specifically Dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, Phthalic ester, such as butylbenzyl phthalate, dioctyl adipate, Succinic acid dioctyl, succinic acid diisodecyl, diisodecyl sebacate, Glycol ester, such as aliphatic-carboxylic-acid ester species, such as butyl oleate, and pentaerythritol ester. Epoxy plasticizers, such as phosphoric ester, such as trioctyl phosphate and tricresyl phosphate, epoxidized soybean oil, and epoxy stearic acid benzyl, a chlorinated paraffin, etc. are used. Specifically as a dripping inhibitor, hydrogenation castor oil, a silicic acid anhydride, organic bentonite, colloidal silica, etc. are used. As other additive agents, adhesion grant agents, such as phenol resin and an epoxy resin, an ultraviolet ray absorbent, radical chain inhibitor, a peroxide decomposition agent, various kinds of antiaging agents, etc. are used.

[0025]

[Example] Although this invention is concretely explained based on an example below, the range of this invention be elaborate --- be alike --- \*\*\*\* is not limited.

[0026] In the attached 200-ml eggplant type flask, an example of manufacture 1 nitrogen introducing pipe 43.3 g (0.3 mol) of 2-ethylhexanoic acid, 37.0 g (0.2 mol) of lauryl amine and 63.9 g (0.1 mol) of bismuth tris (2-ethylhexanoate) were weighed, and it fully mixed with the magnetic stirrer. Generation of heat was subsided, stirring was continued until the internal temperature became near the room temperature, and the fluid of yellow transparency was obtained.

[0027] In the attached 200-ml eggplant type flask, an example of manufacture 2 nitrogen introducing pipe 43.3 g (0.3 mol) of 2-ethylhexanoic acid, After weighing 63.9 g (0.1 mol) of bismuth tris (2-



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-342363

(P2001-342363A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001.12.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 101/10		C 0 8 L 101/10	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/098		C 0 8 K 5/098	
5/20		5/20	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-165828 (P2000-165828)

(22) 出願日 平成12年6月2日 (2000.6.2)

(71) 出願人 000227342

日東化成株式会社

大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号

(72) 発明者 岡田 貴之

大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内

(72) 発明者 中村 博征

大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿気硬化型組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化速度が速く、毒性の少ない触媒系を使用する変性シリコン系湿気硬化型組成物を提供する。

【解決手段】 分子末端または側鎖に加水分解性基と結合した珪素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機重合体 (A) 100重量部に対して、硬化触媒として、ビスマス化合物 (B) 0.1~10重量部、および、ビスマス化合物 (B) の量1モルに基づいて、カルボキシル基を少なくとも1個有する化合物 (C) をカルボキシル基のモル数に基づいて1~7モルとアミノ基を少なくとも1個有する化合物 (D) をアミノ基のモル数に基づいて0.6~3.5モルとを反応させて得られる反応物からなる混合触媒を含有することを特徴とする湿気硬化型組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子末端または側鎖に加水分解性基と結合した珪素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機重合体(A)100重量部に対して、硬化触媒として、ビスマス化合物(B)0.1~10重量部、および、ビスマス化合物(B)の量1モルに基づいて、カルボキシル基を少なくとも1個有する化合物

(C)をカルボキシル基のモル数に基づいて1~7モルとアミノ基を少なくとも1個有する化合物(D)をアミノ基のモル数に基づいて0.6~3.5モルとを反応させて得られる反応物からなる混合触媒を含有することを特徴とする湿気硬化型組成物。

【請求項2】 ビスマス化合物(B)が、一般式(1)

$$Bi(OCOR^1), \quad (1)$$
  
(式中、 $R^1$ は炭素数1~17の炭化水素基である)で表わされるビスマスカルボン酸塩である請求項1に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項3】 ビスマス化合物(B)が、ビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)またはビスマストリス(ネオデカノエート)である請求項1または2に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項4】 カルボキシル基を少なくとも1個有する化合物(C)が炭素数2~18の飽和または不飽和の直鎖状または分岐鎖状脂肪族カルボン酸である請求項1~3のいずれかに記載の湿気硬化型組成物。

【請求項5】 アミノ基を少なくとも1個有する化合物(D)が第1級アミンである請求項1~4のいずれかに記載の湿気硬化型組成物。

【請求項6】 混合触媒が、ビスマス化合物(B)に、ビスマス化合物(B)の量1モルに基づいて、カルボキシル基を少なくとも1個有する化合物(C)をカルボキシル基のモル数に基づいて2~5モルとアミノ基を少なくとも1個有する化合物(D)をアミノ基のモル数に基づいて1~3モルとを反応させて得られる反応物を配合してなる請求項1~5のいずれかに記載の湿気硬化型組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化速度が速く、毒性の少ない触媒系を使用する湿気硬化型組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から湿気硬化性ゴムとしては、シリコンゴム、ウレタンゴム、ポリサルファイドゴム等が知られている。

【0003】しかし、シリコン系ゴムは、周囲への汚染の可能性、表面への塗装性の点で問題があり、ウレタン系ゴムは、貯蔵安定性、耐候性、耐発泡性、変色等の点で問題がある。さらに、ポリサルファイド系ゴムについても、硬化性、周囲への汚染の可能性の点で問題があ

る。

【0004】変成シリコン系ゴムは、ポリエーテル等を主鎖とする架橋可能な加水分解性珪素官能基を有する重合体であり、硬化触媒を用いて密封下では長期間安定であるが、湿気にさらすと急速に硬化してゴム状物質に変わる1液型組成物として使用されている(特公昭62-35421号公報、特開昭61-141761号公報、特開平1-58219号公報)。この重合体は、ポリウレタン系に比べ貯蔵安定性、耐候性、耐発泡性、変色性が良好であり、ポリサルファイド系に比べ、硬化性に優れ、周囲への汚染性が少なく、毒性がない。また、通常シリコン系に比べ周囲への汚染性が少なく、表面への塗装性が良好である。この加水分解性珪素官能基を有する重合体の硬化触媒として、チタン酸エステル化合物、錫カルボン酸塩化合物、鉛カルボン酸塩化合物等が知られているが、チタン化合物は硬化速度が充分でなく、また有機鉛化合物、有機錫化合物は環境への負荷が大きいことから、使用に際しては充分な注意が必要になる。こうした環境汚染の恐れのある物質を使用しない硬化型組成物としては、特開平8-41358号報で、カルボン酸とアミンの併用触媒、また特開平5-39428号報では、安全性の問題の少ないビスマス化合物を使用することが提案されているが、硬化速度は実用的に満足できるものではない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の問題点に鑑み、硬化速度が速く、毒性の少ない触媒系を使用する変性シリコン系湿気硬化型組成物を提供することを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、請求項1に係る発明は、分子末端または側鎖に加水分解性基と結合した珪素原子を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機重合体(A)100重量部に対して、硬化触媒として、ビスマス化合物(B)0.1~10重量部、および、ビスマス化合物(B)の量1モルに基づいて、カルボキシル基を少なくとも1個有する化合物(C)をカルボキシル基のモル数に基づいて1~7モルとアミノ基を少なくとも1個有する化合物(D)をアミノ基のモル数に基づいて0.6~3.5モルとを反応させて得られる反応物からなる混合触媒を含有することを特徴とする湿気硬化型組成物に関する。

【0007】請求項2に係る発明は、ビスマス化合物(B)が、一般式(1)

$$Bi(OCOR^1), \quad (1)$$

(式中、 $R^1$ は炭素数1~17の炭化水素基である)で表わされるビスマスカルボン酸塩である請求項1に記載の湿気硬化型組成物に関する。

【0008】請求項3に係る発明は、ビスマス化合物(B)が、ビスマストリス(2-エチルヘキサノエー



ト)またはビスマストリス(ネオデカノエート)である請求項1または2に記載の湿気硬化型組成物に関する。

【0009】請求項4に係る発明は、カルボキシル基を少なくとも1個有する化合物(C)が炭素数2~18の飽和または不飽和の直鎖状または分岐鎖状脂肪族カルボン酸である請求項1~3のいずれかに記載の湿気硬化型組成物に関する。

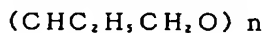
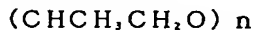
【0010】請求項5に係る発明は、アミノ基を少なくとも1個有する化合物(D)が第1級アミンである請求項1~4のいずれかに記載の湿気硬化型組成物に関する。

【0011】請求項6に係る発明は、混合触媒が、ビスマス化合物(B)に、ビスマス化合物(B)の量1モルに基づいて、カルボキシル基を少なくとも1個有する化合物(C)をカルボキシル基のモル数に基づいて2~5モルとアミノ基を少なくとも1個有する化合物(D)をアミノ基のモル数に基づいて1~3モルとを反応させて得られる反応物を配合してなる請求項1~5のいずれかに記載の湿気硬化型組成物に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いる有機重合体(A)は、分子末端または側鎖に加水分解性基と結合した珪素原子(以下、加水分解性基と結合した珪素基という場合がある)を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有有機重合体であり、その主鎖としては、アルキレンオキシド重合体ないしポリエーテル、エーテル・エステルブロック共重合体等があげられる。また、エチレン性不飽和化合物、ジエン系化合物の重合体等があげられる。

【0013】前記アルキレンオキシド重合体ないしポリエーテルとしては、



等の繰り返し単位を有するものが例示される。ここでnは、2以上の整数である。

【0014】また、エチレン性不飽和化合物、ジエン系化合物の重合体としては、エチレン、プロピレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロブレン等の単独重合体またはこれらの2種以上の共重合体等があげられる。より具体的には、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリイソブレン、スチレン-イソブレン共重合体、イソブチレン-イソブレン共重合体、ポリクロロブレン、スチレン-クロロブレン共重合体、アクリロニトリル-クロロブレン共重合体、ポリイ

ソブチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル等があげられる。

【0015】加水分解性基と結合した珪素基は、湿気や架橋剤の存在下、必要に応じて触媒等を使用することにより縮合反応を起こす基のことである。具体的には、ハロゲン化シリル基、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基、アシロキシシリル基、アミノシリル基、アミノオキシシリル基、オキシムシリル基、アミドシリル基等があげられる。ここで、1つの珪素原子に結合したこれら加水分解性基の数は1~3の範囲から選択される。また1つの珪素原子に結合した加水分解性基は1種であってもよく、複数種であってもよい。さらに加水分解性基と非加水分解性基が1つの珪素原子に結合していてもよい。加水分解性基と結合した珪素基としては、取り扱いが容易である点で、とくにアルコキシシリル基(モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基を含む)が好ましい。加水分解性基と結合した珪素基は、重合体分子の末端に存在していても、側鎖に存在していてもよい。加水分解性基と結合した珪素基は、重合体の1分子当たり少なくとも1個あればよいが、硬化速度、硬化物性の点からは、1分子当たり平均して1.5個以上あるのが好ましい。加水分解性基と結合した珪素基を前記主鎖重合体に結合させる方法としては公知の方法が採用できる。

【0016】本発明で用いる有機重合体(A)の分子量は、とくに制約はないが、過度に高分子のものは高粘度であり、硬化型組成物とした場合に使用上困難となるから、数平均分子量として3000以下が望ましい。このような有機重合体は、公知の方法によって製造することができるが、鐘淵化学工業(株)製のカネカMSポリマー等の市販品を使用してもよい。

【0017】本発明に用いるビスマス化合物(B)としては、前記一般式(1)で表わされるビスマストリカルボキシレート(1種または2種以上)が好ましく使用される。一般式(1)において、OCOR1で示されるカルボキシル基を与える炭素数2~18のカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ペンタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、デカン酸、ネオデカン酸( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ )、ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の飽和または不飽和の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族カルボン酸があげられる。一般式(1)で表わされるビスマストリカルボキシレートを具体的に例示すると、ビスマストリアセテート、ビスマストリプロピオネート、ビスマストリヘブタノエート、ビスマストリオクノエート、ビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)、ビスマストリス(ネオデカノエート)、ビスマストリラウレート、ビスマストリオレート、ビスマストリスステアレート等があげられる。これらのうち、ビスマストリス

(2-エチルヘキサノエート)、ビスマストリス(ネオデカノエート)が好ましい。このような化合物は、公知の方法によって製造することができる。

【0018】カルボキシル基を少なくとも1個有する化合物(C)(以下、カルボキシル基含有化合物(C)という)としては、炭素数2~18の飽和または不飽和の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族カルボン酸の1種または2種以上が好ましく使用される。具体的に例示すると、酢酸、プロピオン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、ラウリン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪族カルボン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪族カルボン酸、フマル酸、マレイン酸等の飽和および不飽和脂肪族ジカルボン酸等があげられる。これらのうち、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、ラウリン酸等の炭素数8~12の飽和脂肪族カルボン酸が好ましく、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸がとくに好ましい。

【0019】アミノ基を少なくとも1個有する化合物(D)(以下、アミノ基含有化合物(D)という)としては、第1級アミンが好ましく使用される。第1級アミンとしては、具体的に例示すると、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、イソプロピルアルコールアミン、ブチルアミン、1-エチルブチルアミン、イソブチルアミン、ペンチルアミン、ネオヘプチルアミン、オクチルアミン、ネオデシルアミン、ラウリルアミン、モノエタノールアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、グアニジン、2-エチルヘキシルアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族第1級アミン、アニリン、ニトロアニリン、フェニレンジアミン、トルイジン、トルイルアミン、キシレンジアミン、2,3-キシリジン、アニシジン、フェネチジン、ベンジジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン等の芳香族第1級アミンがあげられる。これらのうちオクチルアミン、ネオデシルアミン、ラウリルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ベンジルアミンが好ましく、ラウリルアミン、2-エチルヘキシルアミンがとくに好ましい。

【0020】本発明の硬化型組成物においては、シリル基含有有機重合体(A)に添加する前に、カルボキシル基含有化合物(C)およびアミノ基含有化合物(D)を事前に相互に充分反応させておく必要がある。このとき、カルボキシル基含有化合物(C)とアミノ基含有化合物(D)を一度に混合して反応させてもよく、カルボキシル基含有化合物(C)にアミノ基含有化合物(D)を添加して反応させてもよく、またアミノ基含有化合物(D)にカルボキシル基含有化合物(C)を添加して反応させてもよい。反応は、通常溶媒の不存在下に両者の混合液(混合物が液状でない場合は加熱して液状にするか、もしくは可溶性溶媒を添加する)を攪拌しながら行

なう。反応は反応熱が発生しなくなるまで完全に行なわなければならない。

【0021】本発明に用いる混合触媒は、上記カルボキシル基含有化合物(C)とアミノ基含有化合物(D)の反応物にビスマス化合物(B)を添加して調製してもよい。また、ビスマス化合物(B)とカルボキシル基含有化合物(C)の混合物にアミノ基含有化合物(D)を添加して、ビスマス化合物(B)の存在下でカルボキシル基含有化合物(C)とアミノ基含有化合物(D)を反応させて調製してもよい。また、ビスマス化合物(B)とアミノ基含有化合物(D)の混合物にカルボキシル基含有化合物(C)を添加して、ビスマス化合物(B)の存在下でカルボキシル基含有化合物(C)とアミノ基含有化合物(D)を反応させて調製してもよい。さらに、ビスマス化合物(B)とカルボキシル基含有化合物(C)とアミノ基含有化合物(D)を1度に加えて、ビスマス化合物(B)の存在下でカルボキシル基含有化合物(C)とアミノ基含有化合物(D)を反応させて調製してもよい。

【0022】本発明の硬化型組成物においては、ビスマス化合物(B)の含有量は、シリル基含有有機重合体(A)100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましい。ビスマス化合物(B)の量が前記範囲未満では、硬化性能が不充分であり、一方前記範囲を超えると、硬化後の硬化物の復元率、耐候性等の物性が悪くなることがある。また、カルボキシル基含有化合物(C)の含有量は、ビスマス化合物(B)の量1モルに対して、カルボキシル基のモル数に基づいて、1~7モルが好ましく、より好ましくは2~5モル、とくに好ましくは3~4モル、最も好ましくは3モルであり、アミノ基含有化合物(D)の含有量は、ビスマス化合物(B)の量1モルに対して、0.6~3.5モルが好ましく、より好ましくは1~3モル、とくに好ましくは2~3モル、最も好ましくは2モルである。カルボキシル基含有化合物(C)の含有量が前記範囲未満では、硬化性能が不充分であり、一方前記範囲を超えると、硬化性能の低下がみられる。アミノ基含有化合物(D)の含有量が前記範囲未満では、硬化性能が不充分であり、一方前記範囲を超えると、硬化性能の低下がみられる。

【0023】本発明の湿気硬化性組成物には、硬化を促進し基材への密着性を良くするため、公知の種々のアミノ基置換アルコキシシラン化合物、またはその縮合物を使用することができ、具体的には、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、δ-アミノブチル(メチル)ジエトキシシラン、N,N'-ビス(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンおよびこれらの部分加水分解物等があげられる。

【0024】また本発明の湿気硬化性組成物には、さら

に充填剤、着色剤、可塑剤、硬化促進剤、硬化遅延剤、タレ防止剤、老化防止剤、溶剤等の硬化性組成物に通常添加される添加剤を加えてもよい。例えば充填剤としては、具体的には、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、クレー、焼成クレー、ガラス、ベントナイト、有機ベントナイト、シラスバルーン、ガラス繊維、石綿、ガラスフィラメント、粉碎石英、ケイソウ土、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、二酸化チタン等があげられる。着色剤としては、具体的には、酸化鉄、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等が使用される。可塑剤としては、具体的には、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジイソデシル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、ペンタエリスリトールエステル等のグリコールエステル類、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤、塩素化パラフィン等が使用される。タレ防止剤としては、具体的には、水添ヒマシ油、無水ケイ酸、有機ベントナイト、コロイド状シリカ等が使用される。また他の添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、紫外線吸収剤、ラジカル連鎖禁止剤、過酸化物分解剤、各種の老化防止剤等が使用される。

#### 【0025】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明の範囲はこれによってを限定されるものではない。

#### 【0026】製造例1

窒素導入管を取り付けた200mlナス型フラスコに、2-エチルヘキサン酸43.3g(0.3mol)、ラウリルアミン37.0g(0.2mol)、およびビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)63.9g(0.1mol)を量り込み、マグネチックスターラーにて十分に混合した。発熱がおさまリ、内温が室温付近になるまで攪拌を続け、黄色透明の液体を得た。

#### 【0027】製造例2

窒素導入管を取り付けた200mlナス型フラスコに、

2-エチルヘキサン酸43.3g(0.3mol)、ビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)63.9g(0.1mol)を量り込み、マグネチックスターラーにて十分に混合した後、ラウリルアミン37.0g(0.2mol)を加え、攪拌した。発熱がおさまリ、内温が室温付近になるまで攪拌を続け、黄色透明の液体を得た。

#### 【0028】製造例3

窒素導入管を取り付けた200mlナス型フラスコに、ラウリルアミン37.0g(0.2mol)、ビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)63.9g(0.1mol)を量り込み、マグネチックスターラーにて十分に混合した後、2-エチルヘキサン酸43.3g(0.3mol)を加え、攪拌した。発熱がおさまリ、内温が室温付近になるまで攪拌を続け、黄色透明の液体を得た。

#### 【0029】製造例4~20

製造例1と同様にして表1に示されるモル比でビスマス化合物(B)、カルボキシル基含有化合物(C)(2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸)、アミノ基含有化合物(D)(ラウリルアミン、2-エチルヘキシルアミン)を混合し反応させて、混合触媒を調製した。

#### 【0030】実施例1~12

シリル基含有有機重合体(鐘淵化学工業(株)製MSポリマーS303)100重量部に対して、製造例1~12で得られた混合触媒を表2に示される量(重量部)添加し、混練して硬化型組成物を調製した。

#### 【0031】比較例1~8

シリル基含有有機重合体(鐘淵化学工業(株)製MSポリマーS303)100重量部に対して、製造例13~20で得られた混合触媒を表3に示される量(重量部)添加し、混練して硬化型組成物を調製した。

【0032】得られた硬化型組成物について、スナップタイム(半ゲル化し流動性のなくなるまでの時間)およびタックフリータイム(表面タックのなくなるまでの時間)を測定した。なお混練から硬化までの操作は、室温23℃、湿度60%RHの恒温室にて行なった。結果を表2、3に示す。

#### 【0033】

【表1】

表 1

	触媒混合比(モル)					
	ビスマストリス(2-エチルヘキシルノエート) <sup>1)</sup>	ビスマストリス(ネオデカンノエート) <sup>2)</sup>	2-エチルヘキサン酸	ネオデカン酸	テウリアルミン	2-エチルヘキシルアミン
製造例1	1		3		2	
製造例2	1		3		2	
製造例3	1		3		2	
製造例4	1		3		1	
製造例5	1		3		3	
製造例6		1		3	1	
製造例7		1		3	2	
製造例8		1		3	3	
製造例9	1		3			2
製造例10		1	3		2	
製造例11	1		2	1	3	
製造例12	1		2	1		3
製造例13	1		3		0.5	
製造例14	1		3		4	
製造例15		1	3		0.5	
製造例16		1	3		4	
製造例17	1		3			
製造例18	1				1.15	
製造例19		1			1.25	
製造例20			3		2	

1) 日東化成(株)製

2) COMICAL社製

【0034】

\* \* 【表2】

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
混合触媒	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12
触媒量(部)	6.5	6.5	6.5	5.7	7.3	5.9	6.8	7.7	6.4	6.8	7.3	7.3
スナップタイム(min)	25	27	24	32	25	28	20	25	28	24	23	28
タックフリータイム(min)	170	175	170	185	175	180	165	170	175	170	175	180

【0035】

\* \* 【表3】

表 3

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
混合触媒	製造例13	製造例14	製造例15	製造例16	製造例17	製造例18	製造例19	製造例20
触媒量(部)	5.3	8.0	5.5	8.5	5.0	4.0	4.0	3.5
スナップタイム(min)	73	60	61	40	24h以上	55	50	660
タックフリータイム(min)	300	280	280	200	24h以上	230	220	1440

【0036】

【発明の効果】表2、3から明らかなように、本発明の特定の硬化触媒を用いた湿気硬化型組成物は、従来の組

★成物に比べ硬化速度が速く、このような湿気硬化型組成物は、シーリング剤、コーティング剤、弾性接着剤として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 田淵 均  
大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14  
号 日東化成株式会社内

(72)発明者 毛利 喜代美  
大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14  
号 日東化成株式会社内

F ターム(参考) 4J002 AA031 BB201 BC051 BG031  
BG101 BL011 BL021 CF101  
CH051 EG046 EP017 EP027  
FD010 FD020 FD200 GH00